

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03050709  
PUBLICATION DATE : 05-03-91

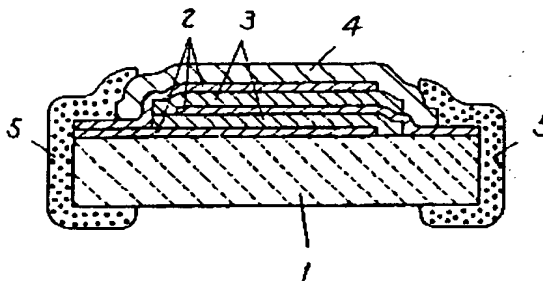
APPLICATION DATE : 18-07-89  
APPLICATION NUMBER : 01185560

APPLICANT : ULVAC JAPAN LTD;

INVENTOR : IIJIMA MASAYUKI;

INT.CL. : H01G 4/06 H01G 4/18 H01G 4/30

TITLE : CAPACITOR



**ABSTRACT :** PURPOSE: To make a capacitor compact, light and contrive a reduction in its manufacturing cost by using either or both of fluorinated or fluoroalkylation monomers out of two kinds of the monomers having benzene rings as skeletons and using a thin film which is formed with a vapor deposition polymerization process as a dielectric substance.

CONSTITUTION: Internal electrode layers 2 consisting of aluminum alloy are formed on a cleaned alumina substrate 1 and dielectric layers 3 consisting of phloroalkylation aromatic polyurea are formed with a vapor deposition polymerization process by using 2,2-bis[4-(4-aminophenoxyphenyl)]hexaphloropropane and diphenylmethanediisocyanate as monomers. Then, after laminating alternately in the same way, a protecting film layer 4 consisting of silicon nitride is formed and further, an external electrode layer 5 consisting of nickel-boron alloy is formed.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07258370  
PUBLICATION DATE : 09-10-95

APPLICATION DATE : 28-03-94  
APPLICATION NUMBER : 06080968

APPLICANT : SHOWA SHELL SEKIYU KK;

INVENTOR : IIJIMA MASAYUKI;

INT.CL. : C08G 18/32 C08G 18/08 G03F 7/028 G03F 7/038

TITLE : PRODUCTION OF POLYUREA FILM

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a method for producing by vapor deposition polymn., a polyurea film which does not undergo thermal decomposition even when heated to 230-300°C.

CONSTITUTION: A diamine component and a diisocyanate component are evaporated separately from different evaporation sources and are subjected to vapor deposition polymn. to form a polyurea film on the surface of a substrate plate. The film is then irradiated with UV rays and/or electron beams.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-258370

(43)Date of publication of application : 09.10.1995

(51)Int.Cl.

C08G 18/32  
C08G 18/08  
G03F 7/028  
G03F 7/038

(21)Application number : 06-080968

(71)Applicant : ULVAC JAPAN LTD  
SHOWA SHELL SEKIYU KK

(22)Date of filing : 28.03.1994

(72)Inventor : TAKAHASHI YOSHIKAZU  
UKISHIMA YOSHIYUKI  
IIJIMA MASAYUKI

## (54) PRODUCTION OF POLYUREA FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for producing by vapor deposition polymn., a polyurea film which does not undergo thermal decomposition even when heated to 230-300° C.

CONSTITUTION: A diamine component and a diisocyanate component are evaporated separately from different evaporation sources and are subjected to vapor deposition polymn. to form a polyurea film on the surface of a substrate plate. The film is then irradiated with UV rays and/or electron beams.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the polyurea film which (a) diamine component and (b) diisocyanate component are evaporated from a separate evaporation source in a vacuum, forms a polyurea film for this by the vacuum evaporatio~~no~~ polymerization on a substrate front face, and is characterized by irradiating ultraviolet rays and/or an electron ray subsequently to this polyurea film.

[Claim 2] The manufacture method of the polyurea film which (a) diamine component, (b) diisocyanate component, and the (c) sensitizer are evaporated from a separate evaporation source in a vacuum, forms a polyurea film for this by the vacuum evaporatio~~no~~ polymerization on a substrate front face, and is characterized by irradiating ultraviolet rays and/or an electron ray subsequently to this polyurea film.

[Claim 3] The manufacture method of the polyurea film characterized by irradiating ultraviolet rays and/or an electron ray at this after evaporating (a) diamine component and (b) diisocyanate component from a separate evaporation source in a vacuum, forming a polyurea film for this by the vacuum evaporatio~~no~~ polymerization on a substrate front face, carrying out the vacuum evaporatio~~no~~ of the (c) sensitizer from another evaporation source subsequently to the aforementioned polyurea film top and repeating this if needed.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the manufacture method of the new manufacture method of a polyurea film especially the object for resists, or the polyurea film for electric insulation.

[0002]

[Description of the Prior Art] If the polyurea obtained by the vacuum evaporatio no polymerization method is heated by 230–300 degrees C, it will cause a pyrolysis. For example, when a thin film-like polyurea is heated at 230–300 degrees C, a thin film shows the property to pyrolyze and disappear.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is in the point of offering the method of manufacturing the vacuum evaporatio no polymerization method polyurea thin film which does not cause a pyrolysis even if heated by 230–300 degrees C.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The first of this invention, (a) diamine component and (b) diisocyanate component are evaporated from a separate evaporation source in a vacuum, a polyurea film is formed for this by the vacuum evaporatio no polymerization on a substrate front face, and, subsequently to this polyurea film, it is related with the manufacture method of the polyurea film characterized by irradiating ultraviolet rays and/or an electron ray. The second of this invention evaporates (a) diamine component, (b) diisocyanate component, and the (c) sensitizer from a separate evaporation source in a vacuum, forms a polyurea film for this by the vacuum evaporatio no polymerization on a substrate front face, and is related with the manufacture method of the polyurea film subsequently to this polyurea film characterized by irradiating ultraviolet rays and/or an electron ray. The third of this invention evaporates (a) diamine component and (b) diisocyanate component from a separate evaporation source in a vacuum, forms a polyurea film for this by the vacuum evaporatio no polymerization on a substrate front face, and subsequently to the aforementioned polyurea film top, after it carries out the vacuum evaporatio no of the (c) sensitizer from another evaporation source and repeats this if needed, it is related with the manufacture method of the polyurea film characterized by irradiating ultraviolet rays and/or an electron ray at this.

[0005] The manufacture method of the polyurea film of this invention is useful as the pattern formation by the polyurea film, and an encaustic forming method. The concrete method is as follows. That is, after irradiating ultraviolet rays and/or an electron ray and exposing them using the photo mask for pattern formation on the polyurea film which the raw material monomer of a polyurea was evaporated in the vacuum, and was made to carry out a vacuum evaporatio no polymerization on a substrate front face, formed the polyurea film, and was subsequently formed, heat this polyurea film, the film of an unexposed portion is made to pyrolyze, it removes, and a pattern is formed in a polyurea film.

[0006] This pattern formation method is very useful as pattern formation methods, such as an electronic circuitry, and while being able to prevent mixing of the impurity in the inside of a

pattern formation process, and dust by performing these processes in a vacuum, there are many advantageous points -- there are no processes, such as processing by the developer and its washing, like a conventional method.

[0007] If a coloring agent is used as another evaporation source in enforcing this method, a polyurea film can be colored simultaneously with formation of the patternized polyurea film, and it can use also as a method of forming a pattern on a substrate.

[0008] As a (a) diamine component which can be used by this invention A 4 and 4'-diamino diphenylmethane, 4, and 4'-diamino diphenyl ether, 4 and 4'-diamino -3, 3'-dimethyl diphenylmethane, 3, and 3'-dimethoxy -4, a 4'-diamino biphenyl, 3 and 3'-dimethyl -4, 4'-diamino biphenyl, 2, and 2'-dichloro -4, the 4'-diamino -5, a 5'-dimethoxy biphenyl, 2, 2', 5, and 5'-tetrapod chloro -4, a 4'-diamino biphenyl, A 4 and 4'-methylene-screw (2-chloroaniline), 4, and 4'-diaminodiphenyl sulfone, Kinds, such as a 2, 7-diamino fluorene, 4, and 4'-diamino-p-terphenyl, 1, and 3-diamino-5-cyanobenzene, or two sorts or more can be mixed and used.

[0009] As a (b) diisocyanate component which can be used by this invention 4 and 4'-JIISO cyanic-acid methylene diphenyl, 3, and 3'-dimethyl diphenyl -4, a 4'-diisocyanate, o-dianisidine diisocyanate, a methylene screw (4-isocyanate-3-methylbenzene), A methylene screw (4-isocyanate-2-methylbenzene), a methylene screw (o-chlorophenyl isocyanate), 5-chloro -2, 4-toluene diisocyanate, 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), 2, 4-toluene diisocyanate (2 4-TDI), 2, 6-toluene diisocyanate (2 6-TDI), 3, 5-diisocyanate benzotrifluoride, the screw (4-isocyanate phenyl) ether, Dicyclohexyl methane -4, a 4'-diisocyanate, a norbornane diisocyanate methyl, p-phenylene diisocyanate, a para xylene diisocyanate, A tetramethyl xylene diisocyanate, 1, 5-naphthalene diisocyanate, Kinds, such as 2, 6-naphthalene diisocyanate, a transformer -1, 4-cyclohexyl diisocyanate, the isophorone diisocyanate 1, and 3-screw (isocyanate methyl) benzene, or two sorts or more can be mixed and used.

[0010] The polyurea by the combination of the following a/b can be mentioned as a desirable polyurea. 4 and 4'-diamino diphenylmethane / 3, and 3'-dimethyl diphenyl -4, a 4'-diisocyanate, A 4 and 4'-diamino diphenylmethane / o-dianisidine diisocyanate, A 4 and 4'-diamino diphenylmethane / methylene screw (4-isocyanate-2-methylbenzene), 4, a 4'-diamino diphenylmethane / 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), A 4 and 4'-diamino diphenylmethane / 2, 4-toluene diisocyanate (2 4-TDI), A 4 and 4'-diamino diphenylmethane / 2, 6-toluene diisocyanate (2 6-TDI), A 4 and 4'-diamino diphenylmethane / screw (4-isocyanate phenyl) ether, A 4 and 4'-diamino diphenylmethane / p-phenylene diisocyanate, A 4 and 4'-diamino diphenylmethane / 1, 5-naphthalene diisocyanate, 4 and 4'-diamino diphenyl-ether / 3, and 3'-dimethyl diphenyl -4, a 4'-diisocyanate, A 4 and 4'-diamino diphenyl ether / o-dianisidine diisocyanate, A 4 and 4'-diamino diphenyl ether / methylene screw (4-isocyanate-2-methylbenzene), 4, a 4'-diamino diphenyl ether / 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), A 4 and 4'-diamino diphenyl ether / 2, 4-toluene diisocyanate (2 4-TDI), A 4 and 4'-diamino diphenyl ether / 2, 6-toluene diisocyanate (2 6-TDI), A 4 and 4'-diamino diphenyl ether / screw (4-isocyanate phenyl) ether, A 4 and 4'-diamino diphenyl ether / p-phenylene diisocyanate, A 4 and 4'-diamino diphenyl ether / 1, 5-naphthalene diisocyanate, A 4 and 4'-diamino diphenyl ether / 1, 3-screw (isocyanate methyl) benzene, 4 and 4'-diamino -3, 3'-dimethyl diphenylmethane / 3, and 3'-dimethyl diphenyl -4, the 4'-diisocyanate 4, the 4'-diamino -3, a 3'-dimethyl diphenylmethane / o-dianisidine diisocyanate, The 4 and 4'-diamino -3, a 3'-dimethyl diphenylmethane / methylene screw (4-isocyanate-2-methylbenzene), 4 and 4'-diamino -3, 3'-dimethyl diphenylmethane / 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), The 4 and 4'-diamino -3, a 3'-dimethyl diphenylmethane / 2, 4-toluene diisocyanate (2 4-TDI), The 4 and 4'-diamino -3, a 3'-dimethyl diphenylmethane / 2, 6-toluene diisocyanate (2 6-TDI), The 4 and 4'-diamino -3, a 3'-dimethyl diphenylmethane / screw (4-isocyanate phenyl) ether, The 4 and 4'-diamino -3, a 3'-dimethyl diphenylmethane / p-phenylene diisocyanate, The 4 and 4'-diamino -3, a 3'-dimethyl diphenylmethane / 1, 5-naphthalene diisocyanate, 3 and 3'-dimethoxy -4, 4'-diamino biphenyl / 3, and 3'-dimethyl diphenyl -4, a 4'-diisocyanate, 3 and 3'-dimethoxy -4, a 4'-diamino biphenyl / o-dianisidine diisocyanate, 3 and 3'-dimethoxy -4, a 4'-diamino biphenyl / methylene screw (4-isocyanate-2-methylbenzene), 3 and 3'-dimethoxy -4, 4'-diamino biphenyl / 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), 3 and 3'-dimethoxy -4, a 4'-diamino biphenyl / 2, 4-toluene

diisocyanate (2 4'-TDI), 3 and 3'-dimethoxy -4, a 4'-diamino biphenyl / 2, 6-toluene diisocyanate (2 6-TDI), 3 and 3'-dimethoxy -4, a 4'-diamino biphenyl / screw (4-isocyanate phenyl) ether, 3 and 3'-dimethoxy -4, a 4'-diamino biphenyl / p-phenylene diisocyanate, 3 and 3'-dimethoxy -4, a 4'-diamino biphenyl / 1, 5-naphthalene diisocyanate, 3 and 3'-dimethyl -4, 4'-diamino biphenyl / 3, and 3'-dimethyl diphenyl -4, a 4'-diisocyanate, The 3 and 3'-dimethyl -4, a 4'-diamino biphenyl / o-dianisidine diisocyanate, The 3 and 3'-dimethyl -4, a 4'-diamino biphenyl / methylene screw (4-isocyanate-2-methylbenzene), 3 and 3'-dimethyl -4, 4'-diamino biphenyl / 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), The 3 and 3'-dimethyl -4, a 4'-diamino biphenyl / 2, 4-toluene diisocyanate (2 4-TDI), The 3 and 3'-dimethyl -4, a 4'-diamino biphenyl / 2, 6-toluene diisocyanate (2 6-TDI), The 3 and 3'-dimethyl -4, a 4'-diamino biphenyl / screw (4-isocyanate phenyl) ether, The 3 and 3'-dimethyl -4, a 4'-diamino biphenyl / p-phenylene diisocyanate, 3 and 3'-dimethyl -4, 4'-diamino biphenyl / 1, 5-naphthalene diisocyanate, 4, and 4'-methylene-screw (2-chloroaniline) / 3, and 3'-dimethyl diphenyl -4, 4'-diisocyanate, 4, and 4'-methylene-BI A SU (2-chloroaniline) / o-dianisidine diisocyanate, 4, and 4'-methylene-screw (2-chloroaniline) / methylene screw (4-isocyanate-2-methylbenzene), 4, a 4'-methylene-screw (2-chloroaniline) / 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), A 4 and 4'-methylene-screw (2-chloroaniline) / 2, 4-toluene diisocyanate (2 4-TDI), A 4 and 4'-methylene-screw (2-chloroaniline) / 2, 6-toluene diisocyanate (2 6-TDI), A 4 and 4'-methylene-screw (2-chloroaniline) / screw (4-isocyanate phenyl) ether, A 4 and 4'-methylene-screw (2-chloroaniline) / p-phenylene diisocyanate, A 4 and 4'-methylene-screw (2-chloroaniline) / 1, 5-naphthalene diisocyanate, 1, a 3-diamino-5-cyanobenzene / 2, 6-naphthalene diisocyanate, [0011] After ultraviolet rays and/or electron beam irradiation, since the polyurea portion by which crosslinking reaction occurred within the polyurea film and ultraviolet rays and/or the electron ray were irradiated will serve as a polyurea which is not depolymerized if the polyurea film formed on the substrate irradiates ultraviolet rays and/or an electron ray, if heat-treatment is given, it evaporates by depolymerization and the polyurea of a non-irradiated portion can be removed.

[0012] Moreover, in this polyurea film manufacturing process, after evaporating a sensitizer simultaneously with a raw material monomer, and making it distribute in a polyurea thin film layer or forming a polyurea thin film, a sensitizer can be evaporated from another evaporation source and distributed adhesion can be carried out on the front face of the aforementioned polyurea film.

[0013] Since the ultraviolet rays and/or the electron ray which were irradiated are absorbed and excited, a free radical is produced and the depolymerization and the optical crosslinking reaction of a polyurea of a portion which were irradiated are promoted, the shortening of the exposure time and process tolerance of patterning of this sensitizer by high-sensitivity-izing improve.

[0014] Usually, as for a sensitizer, about 0.1 - 10 % of the weight is blended to a polyurea thin film.

[0015] These sensitizers are classified into a self-cleavage type and a hydrogen drawing type. A self-cleavage type absorbs and excites ultraviolet rays and/or an electron ray, it is the type which generates a radical by the cleavage in a molecule, and an acetophenone system, a diketone system, acyl oxime ester, etc. are mentioned. A hydrogen drawing type draws out hydrogen from a raw material monomer, a solvent, etc. efficiently by optical pumping, and generates a radical, and aromatic ketones are mentioned.

[0016] The following thing can be illustrated as a sensitizer used by this invention.

1) Aromatic-ketones benzophenone, xanthone, N and N, N', and N'-tetramethyl - 4 and 4'-diamino benzophenone, 2 acetophenone acetophenones, such as N, N, N', and N'-tetraethyl -4 and a 4'-diamino benzophenone, TORIKURORO acetophenone, p-N, and N-dimethylamino acetophenone, 2-hydroxy-2-methyl-propioiphenone, the benzoic ether, 3 benzoic-acid p-N [, such as a 2 and 2'-diethoxy acetophenone, ] and N-dimethylamino isoamyl benzoate, 5, such as 4 diketone benzyls, such as p-N and N-dimethylamino ethyl benzoate, and methyl benzoyl formate, -- in addition to this -- acyl oxime ester and acyl phosphine oxide [0017] In the vacuum evaporatioon polymerization interior of a room, it is set as a  $1.3 \times 10^{-3}$  -  $1.3 \times 10^{-2}$  Pa ( $1 \times 10^{-5}$  -  $1 \times 10^{-4}$  Torr) grade as a degree of vacuum at the time of evaporating the

aforementioned raw material monomer and carrying out a vacuum evaporatio~~no~~ polymerization on a substrate.

[0018] Moreover, in order to irradiate ultraviolet rays and/or an electron ray after membrane formation of a polyurea film and to make a pattern form by heating as the quality of the material of the substrate to which the vacuum evaporatio~~no~~ polymerization of the aforementioned raw material monomer is carried out, glass, a silicon wafer, a metal plate, a polyimide film, etc. are mentioned that what is necessary is just the quality of the material which has thermal resistance with a temperature of 350 degrees C or more.

[0019] Moreover, as a degree of vacuum at the time of making ultraviolet rays and/or an electron ray irradiate the polyurea film on a substrate in the exposure interior of a room, it is set as a  $1.3 \times 10^{-3}$  –  $1.3 \times 10^{-2}$  Pa ( $1 \times 10^{-5}$  –  $1 \times 10^{-4}$  Torr) grade.

[0020] Moreover, although the temperature at the time of heating the polyurea film with which ultraviolet rays and/or the electron ray were irradiated within the processing laboratory is set up according to the thickness of a polyurea film and the kind of polyurea film, and the quality of the material of a substrate, it is set as a  $1.3 \times 10^{-3}$  –  $1.3 \times 10^{-2}$  Pa ( $1 \times 10^{-5}$  –  $1 \times 10^{-4}$  Torr) grade as a degree of vacuum at the time of considering as about 250–330 degrees C generally, and heating.

[0021] The pattern formation equipment used in the example of this invention The vacuum evaporatio~~no~~ polymerization room which countered mutually and has arranged in a vacuum the substrate in which a polyurea film is formed by the evaporation source which evaporates the raw material monomer of photosensitive synthetic resin, and the vacuum evaporatio~~no~~ polymerization of a raw material monomer, The ultraviolet line source and/or the source of an electron ray which irradiate ultraviolet rays and/or an electron ray at the polyurea film on a substrate, It consists of a processing laboratory which has arranged the heating apparatus which heat-treats on the polyurea film after irradiation exposure of the exposure room which has arranged the photo mask which forms a pattern in this polyurea film, and an ultraviolet rays and/or an electron ray.

[0022] Drawing 1 shows one example of pattern formation equipment, is constituted from an exposure room 2 for irradiating ultraviolet rays, and a processing laboratory 3 which heat-treats on the polyurea film which has irradiated ultraviolet rays by the vacuum evaporatio~~no~~ polymerization room 1 and this polyurea film which form a polyurea film, and is mutually opened for free passage by the bulb 4 in order of the vacuum evaporatio~~no~~ polymerization room 1, the exposure room 2, and the processing laboratory 3.

[0023] Moreover, the vacuum chamber 7 connected to the upstream of the vacuum evaporatio~~no~~ polymerization room 1 through the bulb 5 at the evacuation system 6 of an external vacuum pump and external others is arranged. Moreover, the vacuum chamber 10 connected to the downstream of a processing laboratory 3 through the bulb 8 at the evacuation system 9 of an external vacuum pump and external others is arranged. It enabled it to set the inside of the vacuum evaporatio~~no~~ polymerization room 1, the exposure room 2, and a processing laboratory 3 as a predetermined pressure, respectively by the operation of the evacuation system of the evacuation system 6, the evacuation system 9, or both.

[0024] While arranging the substrate electrode holder 12 holding the substrate 11 for making a vacuum evaporatio~~no~~ polymerization film (polyurea film) form in the aforementioned vacuum evaporatio~~no~~ polymerization room 1 The aforementioned substrate 11 is made to counter down this vacuum evaporatio~~no~~ polymerization room 1. as one raw material monomer (a) of a polyurea film A diamine, At the evaporation monitor 14 of crystal vibration for which the glass evaporation sources 13 and 13 for evaporating a diisocyanate as a raw material monomer (b) of another side, respectively were prepared for, and each of this evaporation source 13 was prepared in the near, and a heater 15 It enabled it to control the aforementioned raw material monomer (a) and the evaporation of (b) to the predetermined temperature made to always regularity-ize.

[0025] Moreover, the shutter 16 has been arranged between a substrate 11 and both the evaporation sources 13, and the dashboard 17 was formed among both the evaporation sources 13.

[0026] The substrate 11 held down [ in the aforementioned exposure room 2 ] at the substrate electrode holder 12 is made to counter, the ultraviolet line source 18 is formed, the photo mask



19 equipped with the pattern of a predetermined configuration ahead of a substrate 11 is formed, ultraviolet rays are irradiated on the polyurea film formed in substrate 11 front face in the aforementioned vacuum evaporatio no polymerization room 1 from the ultraviolet line source 18, and it was made to make it expose in the shape of a pattern.

[0027] The heating apparatus 20 which is from a halogen lamp on the substrate 11 tooth-back side held in the aforementioned processing laboratory 3 at the substrate electrode holder 12 was formed, and heat the polyurea film which ultraviolet rays irradiated and constructed the bridge in the aforementioned exposure room 2 to predetermined temperature, the polyurea film of a non-exposing portion is made to depolymerize, and it was made to remove.

[0028] The embodiment of this invention is listed below.

(1) The manufacture method of the polyurea film which (a) diamine component and (b) diisocyanate component are evaporated from a separate evaporation source in a vacuum, forms a polyurea film for this by the vacuum evaporatio no polymerization on a substrate front face, and is characterized by irradiating ultraviolet rays or an electron ray subsequently to this polyurea film.

(2) The manufacture method of the polyurea film which (a) diamine component, (b) diisocyanate component, and the (c) sensitizer are evaporated from a separate evaporation source in a vacuum, forms a polyurea film for this by the vacuum evaporatio no polymerization on a substrate front face, and is characterized by irradiating ultraviolet rays or an electron ray subsequently to this polyurea film.

(3) The manufacture method of the polyurea film characterized by irradiating ultraviolet rays or an electron ray at this after evaporating (a) diamine component and (b) diisocyanate component from a separate evaporation source in a vacuum, forming a polyurea film for this by the vacuum evaporatio no polymerization on a substrate front face, carrying out the vacuum evaporatio no of the (c) sensitizer from a separate evaporation source subsequently to the aforementioned polyurea film top and repeating this if needed.

(4) The preceding clause (1) whose aforementioned polyurea film is a polyurea film for resists, (2), or the manufacture method of the polyurea film of (3).

The combination of the diamine component of (a) and the diisocyanate component of (b) (5) 4 and 4'-diamino diphenylmethane / 3, and 3'-dimethyl diphenyl -4, a 4'-diisocyanate, A 4 and 4'-diamino diphenylmethane / o-dianisidine diisocyanate, A 4 and 4'-diamino diphenylmethane / methylene screw (4-isocyanate-2-methylbenzene), 4, a 4'-diamino diphenylmethane / 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), A 4 and 4'-diamino diphenylmethane / 2, 4-toluene diisocyanate (2 4-TDI), A 4 and 4'-diamino diphenylmethane / 2, 6-toluene diisocyanate (2 6-TDI), A 4 and 4'-diamino diphenylmethane / screw (4-isocyanate phenyl) ether, A 4 and 4'-diamino diphenylmethane / p-phenylene diisocyanate, A 4 and 4'-diamino diphenylmethane / 1, 5-naphthalene diisocyanate, 4 and 4'-diamino diphenyl-ether / 3, and 3'-dimethyl diphenyl -4, the 4'-diisocyanate 4, a 4'-diamino diphenyl ether / o-dianisidine diisocyanate, A 4 and 4'-diamino diphenyl ether / methylene screw (4-isocyanate-2-methylbenzene), 4, a 4'-diamino diphenyl ether / 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), A 4 and 4'-diamino diphenyl ether / 2, 4-toluene diisocyanate (2 4-TDI), A 4 and 4'-diamino diphenyl ether / 2, 6-toluene diisocyanate (2 6-TDI), A 4 and 4'-diamino diphenyl ether / screw (4-isocyanate phenyl) ether, A 4 and 4'-diamino diphenyl ether / p-phenylene diisocyanate, A 4 and 4'-diamino diphenyl ether / 1, 5-naphthalene diisocyanate, A 4 and 4'-diamino diphenyl ether / 1, 3-screw (isocyanate methyl) benzene, 4 and 4'-diamino -3, 3'-dimethyl diphenylmethane / 3, and 3'-dimethyl diphenyl -4, a 4'-diisocyanate, The 4 and 4'-diamino -3, a 3'-dimethyl diphenylmethane / o-dianisidine diisocyanate, The 4 and 4'-diamino -3, a 3'-dimethyl diphenylmethane / methylene screw (4-isocyanate-2-methylbenzene), 4 and 4'-diamino -3, 3'-dimethyl diphenylmethane / 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), The 4 and 4'-diamino -3, a 3'-dimethyl diphenylmethane / 2, 4-toluene diisocyanate (2 4-TDI), The 4 and 4'-diamino -3, a 3'-dimethyl diphenylmethane / 2, 6-toluene diisocyanate (2 6-TDI), The 4 and 4'-diamino -3, a 3'-dimethyl diphenylmethane / screw (4-isocyanate phenyl) ether, The 4 and 4'-diamino -3, a 3'-dimethyl diphenylmethane / p-phenylene diisocyanate, The 4 and 4'-diamino -3, a 3'-dimethyl diphenylmethane / 1, 5-naphthalene diisocyanate, 3 and 3'-dimethoxy -4, 4'-diamino biphenyl / 3, and 3'-dimethyl

diphenyl -4, a 4'-diisocyanate, 3 and 3'-dimethoxy -4, a 4'-diamino biphenyl / o-dianisidine diisocyanate, 3 and 3'-dimethoxy -4, a 4'-diamino biphenyl / methylene screw (4-isocyanate-2-methylbenzene), 3 and 3'-dimethoxy -4, 4'-diamino biphenyl / 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), 3 and 3'-dimethoxy -4, a 4'-diamino biphenyl / 2, 4-toluene diisocyanate (2 4-TDI), 3 and 3'-dimethoxy -4, a 4'-diamino biphenyl / 2, 6-toluene diisocyanate (2 6-TDI), 3 and 3'-dimethoxy -4, a 4'-diamino biphenyl / screw (4-isocyanate phenyl) ether, 3 and 3'-dimethoxy -4, a 4'-diamino biphenyl / p-phenylene diisocyanate, 3 and 3'-dimethoxy -4, a 4'-diamino biphenyl / 1, 5-naphthalene diisocyanate, 3 and 3'-dimethyl -4, 4'-diamino biphenyl / 3, and 3'-dimethyl diphenyl -4, a 4'-diisocyanate, The 3 and 3'-dimethyl -4, a 4'-diamino biphenyl / o-dianisidine diisocyanate, The 3 and 3'-dimethyl -4, a 4'-diamino biphenyl / methylene screw (4-isocyanate-2-methylbenzene), 3 and 3'-dimethyl -4, 4'-diamino biphenyl / 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), The 3 and 3'-dimethyl -4, a 4'-diamino biphenyl / 2, 4-toluene diisocyanate (2 4-TDI), The 3 and 3'-dimethyl -4, a 4'-diamino biphenyl / 2, 6-toluene diisocyanate (2 6-TDI), The 3 and 3'-dimethyl -4, a 4'-diamino biphenyl / screw (4-isocyanate phenyl) ether, The 3 and 3'-dimethyl -4, a 4'-diamino biphenyl / p-phenylene diisocyanate, The 3 and 3'-dimethyl -4, a 4'-diamino biphenyl / 1, 5-naphthalene diisocyanate, 4 and 4'-methylene-screw (2-chloroaniline) / 3, and 3'-dimethyl diphenyl -4, a 4'-diisocyanate, A 4 and 4'-methylene-screw (2-chloroaniline) / o-dianisidine diisocyanate, 4 and 4'-methylene-screw (2-chloroaniline) / methylene screw (4-isocyanate-2-methylbenzene), 4, 4'-methylene-screw (2-chloroaniline) / 4, and 4'-diphenylmethane G SOSHIANA A TO (MDI), 4, and 4'-methylene-screw (2-chloroaniline) / 2, 4-toluene diisocyanate (2 4-TDI), A 4 and 4'-methylene-screw (2-chloroaniline) / 2, 6-toluene diisocyanate (2 6-TDI), A 4 and 4'-methylene-screw (2-chloroaniline) / screw (4-isocyanate phenyl) ether, A 4 and 4'-methylene-screw (2-chloroaniline) / p-phenylene diisocyanate, a 4 and 4'-methylene-screw (2-chloroaniline) / 1, 5-naphthalene diisocyanate, 1, a 3-diamino-5-cyanobenzene / 2, and 6-naphthalene diisocyanate - coming out -- the manufacture method of the polyurea film of a certain preceding clause (1), (2), (3), or (4)

[0029]

[Example]

an example 1, while holding the glass substrate 11 with 75mm long, 26 widemm, and a thickness of 1mm in the substrate electrode holder 12 in the vacuum evaporatio polymerization room 1 first, where each bulbs 4, 5, and 8 are closed To one side of the evaporation sources 13 and 13 in the vacuum evaporatio polymerization room 1, as a raw material monomer (a) A 4 and 4'-diamino diphenylmethane (henceforth the raw material monomer a1), On another side, as a raw material monomer (b) 4 and 4'-JIISO cyanic-acid methylene diphenyl Are filled up with (it is hereafter called the raw material monomer b1), respectively, and where a shutter 16 is closed, each bulbs 4, 5, and 8 are opened. After setting the total pressure in the vacuum evaporatio polymerization room 1, the exposure room 2, and a processing laboratory 3 as  $1.3 \times 10$  to  $3 \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ ) through the evacuation system 6 of a vacuum chamber 7, and the evacuation system 9 of a vacuum chamber 10, each bulbs 4, 5, and 8 were closed.

[0030] Measuring the evaporation of each raw material monomers a1 and b1 from evaporation sources 13 and 13 by the evaporation monitors 14 and 14 next, at heaters 15 and 15, the raw material monomer a1 was heated in temperature of  $110 \pm 1.0$  degrees C, and the raw material monomer b1 was heated in temperature of  $70 \pm 0.2$  degrees C, respectively.

[0031] Subsequently, after the raw material monomers a1 and b1 reached predetermined temperature and necessary evaporation was obtained, Open a shutter 16 and the vacuum evaporatio of these raw material monomers a1 and b1 is carried out to 2500Å of thickness at 200Å deposit speed for /on substrate 11 front face held at the substrate electrode holder 12 in the vacuum evaporatio polymerization room 1. After making it deposit, closed the shutter 16, the polymerization reaction of a polyurea was made to start on substrate 11 front face, and the polyurea film was formed.

[0032] In addition, it was made for the raw material monomers a1 and b1 to evaporate in the mole ratio of 1:1 by adjustment of evaporation so that a polyurea film may be formed in stoichiometry. Moreover, the pressure in the vacuum evaporatio polymerization room 1 at the

time of evaporation of the raw material monomers a1 and b1 was set to  $6.5 \times 10$  to  $3 \text{ Pa}$  ( $5 \times 10$ – $5 \text{ Torr}$ ).

[0033] After a pressure conveys beforehand the substrate 11 in which only the bulb 4 between the vacuum evaporatio no polymerization room 1 and the exposure room 2 was opened, and the polyurea film was formed in the vacuum evaporatio no polymerization room 1 next in the  $1.3 \times 10$  exposure room 2 set as  $-3 \text{ Pa}$  ( $1 \times 10$ – $5 \text{ Torr}$ ), While closing this bulb 4, the polyurea film side of substrate 11 front face was fixed on width of face of 5mm which consists of a product made from stainless steel, and the photo mask 19 in which ten patterns of the shape of a rectangle with a length of 5mm were drilled. Then, the main wavelength of 254nm and the ultraviolet rays of 10W were irradiated for 5 minutes from the ultraviolet line source 18 through the photo mask 19 at the polyurea film.

[0034] Next, only the bulb 4 between the exposure room 2 and a processing laboratory 3 was opened, and the substrate 11 was fixed to the predetermined position under a heater 20, while closing this bulb 4, after the pressure conveyed beforehand the substrate 11 which has irradiated ultraviolet rays in the exposure room 2 at the polyurea film in the  $1.3 \times 10$  processing laboratory 3 set as  $-3 \text{ Pa}$  ( $1 \times 10$ – $5 \text{ Torr}$ ). Then, development according a substrate 11 to heat-treatment was given for 5 minutes at the temperature of 300 degrees C at the heater 20.

[0035] After having opened only the bulb 8 between a processing laboratory 3 and a vacuum chamber 10, having closed this bulb 8 next after the pressure conveyed beforehand the substrate 11 by which the development was given to the polyurea film within the processing laboratory 3 in the  $1.3 \times 10$  vacuum chamber 10 set as  $-3 \text{ Pa}$  ( $1 \times 10$ – $5 \text{ Torr}$ ), and making the inside of a vacuum chamber 10 into atmospheric pressure, the substrate 11 was taken out from the inside of a vacuum chamber 10.

[0036] When the polyurea film of substrate 11 front face taken out from the inside of a vacuum chamber 10 was investigated, it turns out that the polyurea film of an irradiation portion with which ultraviolet rays were irradiated remains in a substrate front face by 1800A of thickness as it is, ultraviolet rays depolymerize the polyurea film of a non-irradiated portion, and do not remain in a substrate front face, but the pattern of the same shape as the pattern configuration of a photo mask is formed.

[0037] As one [ example 2 ] raw material monomer (a), a 4 and 4'-diamino diphenyl ether Use (it is hereafter called the raw material monomer a2), and the heating temperature is made into  $135 \pm 2$  degrees C. The polyurea film was formed in substrate 11 front face by the same method as the aforementioned example 1 except having made the heating temperature into  $70 \pm 0.2$  degrees C, using 4 and 4'-JIISO cyanic-acid methylene diphenyl (henceforth the raw material monomer b2) as a raw material monomer (b) of another side.

[0038] And after irradiating ultraviolet rays on the polyurea film formed in substrate 11 front face by the same method as the aforementioned example 1 and developing negatives with heating apparatus, when the polyurea film was investigated, it turns out like the aforementioned example 1 that the polyurea film of the non-irradiated portion for which ultraviolet rays are not irradiated is removed by depolymerization, and does not remain in a substrate front face, but the pattern of the same shape as the pattern configuration of a photo mask is formed.

[0039] As one [ example 3 ] raw material monomer (a), a 4 and 4'-diamino diphenylmethane Use (it is hereafter called the raw material monomer a3), and the heating temperature is made into  $100 \pm 0.2$  degrees C. The polyurea film was formed in substrate 11 front face by the same method as the aforementioned example 1 except having made the heating temperature into  $135 \pm 1$  degree C, using 3 and 3'-dimethyl diphenyl -4 and a 4'-diisocyanate (henceforth the raw material monomer b3) as a raw material monomer (b) of another side.

[0040] And after irradiating ultraviolet rays on the polyurea film formed in substrate 11 front face by the same method as the aforementioned example 1 and developing negatives with heating apparatus, when the polyurea film was investigated, it turns out like the aforementioned example 1 that the polyurea film of the non-irradiated portion for which ultraviolet rays are not irradiated is removed by depolymerization, and does not remain in a substrate front face, but the pattern of the same shape as the pattern configuration of a photo mask is formed.

[0041] Formation of a polyurea film and UV irradiation to a polyurea film were performed on the

substrate front face by the same method as the aforementioned example 1 except having made the development to a polyurea film, i.e., the heating temperature to the substrate by heating apparatus, into 290 degrees C, and having set heating time as for 10 minutes.

[0042] And when the polyurea film after development was investigated, it turns out like the aforementioned example 1 that the polyurea film of the non-irradiated portion for which ultraviolet rays are not irradiated is removed by depolymerization, and does not remain in a substrate front face, but the pattern of the same shape as the pattern configuration of a photo mask is formed.

[0043] Formation of a polyurea film and UV irradiation to a polyurea film were performed on the substrate front face by the same method as the aforementioned example 1 except having made the development to an example 5 polyurea film, i.e., the heating temperature to the substrate by heating apparatus, into 310 degrees C.

[0044] And when the polyurea film after development was investigated, it turns out like the aforementioned example 1 that the polyurea film of the non-irradiated portion for which ultraviolet rays are not irradiated is removed by depolymerization, and does not remain in a substrate front face, but the pattern of the same shape as the pattern configuration of a photo mask is formed.

[0045] Instead of one example 6 example 1, the same vacuum evaporative polymerization as an example 1, UV irradiation, and development were performed except using the 3 and 3'-dimethyl -4 and a 4'-diamino biphenyl. Consequently, it turns out that the polyurea film of an irradiation portion with which ultraviolet rays were irradiated remains in a substrate front face as it is, ultraviolet rays depolymerize the polyurea film of a non-irradiated portion, and do not remain in a substrate front face, but the pattern of the same shape as the pattern configuration of a photo mask is formed.

[0046] As one [ example 7 ] raw material monomer (a), the 3 and 3'-dimethyl -4 and a 4'-diamino phenyl are used. The heating temperature was made into 110\*\*1 degree C, and the polyurea film was formed in substrate 11 front face by the same method as the aforementioned example 1 except having made the heating temperature into 135\*\*1 degree C, using 3 and 3'-dimethyl diphenyl -4 and a 4'-diisocyanate as a raw material monomer (b) of another side.

[0047] And after irradiating ultraviolet rays on the polyurea film formed in substrate 11 front face by the same method as the aforementioned example 1 and developing negatives with heating apparatus, when the polyurea film was investigated, it turns out like the aforementioned example 1 that the polyurea film of the non-irradiated portion for which ultraviolet rays are not irradiated is removed by depolymerization, and does not remain in a substrate front face, but the pattern of the same shape as the pattern configuration of a photo mask is formed.

[0048] A 4 and 4'-diamino diphenyl ether is used as one [ example 8 ] raw material monomer (a). Make the heating temperature into 135\*\*1 degree C, make the heating temperature into 42\*\*0.2 degrees C, using 1 and 3-screw (isocyanate methyl) benzene as a raw material monomer (b) of another side, and the temperature of a substrate 11 is further held at 10 degrees C. The polyurea film was formed in substrate 11 front face by the same method as the aforementioned example 1 except having considered the pressure in the vacuum evaporative polymerization room 1 at the time of evaporation of a raw material monomer (a) and (b) as a part for 17A/in 1.8x10<sup>-4</sup>Torr and speed. And after irradiating ultraviolet rays on the polyurea film formed in substrate 11 front face by the same method as the aforementioned example 1 and developing negatives with heating apparatus, when the polyurea film was investigated, it turns out like the aforementioned example 1 that the polyurea film of the non-irradiated portion for which ultraviolet rays are not irradiated is removed by depolymerization, and does not remain in a substrate front face, but the pattern of the same shape as the pattern configuration of a photo mask is formed.

[0049] A 1 and 3-diamino-5-cyanobenzene is used as one [ example 9 ] raw material monomer (a). Make the heating temperature into 104\*\*1 degree C, and the evaporating temperature is made into 75\*\*0.2 degrees C, using 2 and 6-naphthalene diisocyanate as a raw material monomer (b) of another side. Furthermore, substrate 11 temperature was held at 5 degrees C, and the polyurea film was formed in substrate 11 front face by the same method as the

aforementioned example 1 except having set the pressure in the vacuum evaporation polymerization room 1 at the time of evaporation of a raw material monomer (a) and (b) to  $4.0 \times 10^{-5}$  Torr. And after irradiating ultraviolet rays on the polyurea film formed in substrate 11 front face by the same method as the aforementioned example 1 and developing negatives with heating apparatus, when the polyurea film was investigated, it turns out like the aforementioned example 1 that the polyurea film of the non-irradiated portion for which ultraviolet rays are not irradiated is removed by depolymerization, and does not remain in a substrate front face, but the pattern of the same shape as the pattern configuration of a photo mask is formed.

[0050] In each aforementioned example, although the substrate 11 to the substrate electrode holder 12 was held in the vacuum evaporation polymerization room 1, you may carry out within a vacuum chamber 7.

[0051] Although it was made to perform the exhaust air in the vacuum evaporation polymerization room 1, the exposure room 2, and a processing laboratory 3 by the evacuation system 6 of a vacuum chamber 7, the evacuation system 9 of a vacuum chamber 10, or both, the evacuation system of a vacuum pump and others is installed in the vacuum evaporation polymerization room 1, the exposure room 2, and a processing laboratory 3, respectively, and you may make it exhaust for every locus with the aforementioned drawing 1 equipment.

[0052] Since this invention can perform the forming cycle of the polyurea film on the front face of a substrate, the exposure process by the UV irradiation to a polyurea film, and the development process by the depolymerization of the polyurea of the non-irradiated portion after UV irradiation continuously in a vacuum, it can be connected with other vacuum processes, such as an electrode vacuum evaporation process and an insulator layer formation process, can be consistent in a vacuum, and can form the pattern to the synthetic-resin film on the front face of a substrate.

[0053]

[Effect] The vacuum evaporation polymerization method polyurea film which does not cause a pyrolysis by this invention even if heated by 230–300 degrees C was able to be obtained. And if the method of this invention and the property of a vacuum evaporation polymerization method polyurea film are combined, it will become the advantageous pattern formation method.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the explanation diagram of one example of the pattern formation equipment of this invention.

[Description of Notations]

1 Vacuum Evaporatio~~n~~o Polymerization Room

2 Exposure Room

3 Processing Laboratory

4 Bulb

5 Bulb

6 Evacuation System

7 Vacuum Chamber

8 Bulb

9 Evacuation System

10 Vacuum Chamber

11 Substrate

12 Substrate Electrode Holder

13 Evaporation Source

14 Evaporation Monitor

15 Heater

16 Shutter

17 Dashboard

18 Ultraviolet Line Source

19 Photo Mask

20 Heating Apparatus

Raw material monomer

b Raw material monomer

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

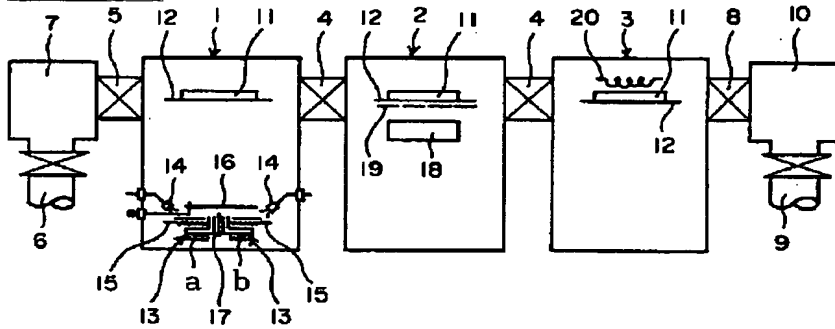
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-258370

(43) 公開日 平成7年(1995)10月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G	18/32	NDT		
	18/08	NGX		
G 0 3 F	7/028			
	7/038			

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-80968

(22) 出願日 平成6年(1994)3月28日

(71) 出願人 000231464

日本真空技術株式会社

神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

(71) 出願人 000186913

昭和シェル石油株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

(72) 発明者 高橋 善和

茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真

空技術株式会社筑波超材料研究所内

(72) 発明者 浮島 禎之

茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真

空技術株式会社筑波超材料研究所内

(74) 代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ尿素膜の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 230～300℃に加熱されても熱分解をおこすことのない蒸着重合法ポリ尿素薄膜を製造する方法の提供。

【構成】 真空中で (a) ジアミン成分と (b) ジイソシアナート成分とを別々の蒸発源から蒸発させ、これを基板表面上で蒸着重合によりポリ尿素膜を形成し、ついで、このポリ尿素膜に紫外線または電子線を照射することを特徴とするポリ尿素膜の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空中で（a）ジアミン成分と（b）ジイソシアナート成分とを別々の蒸発源から蒸発させ、これを基板表面上で蒸着重合によりポリ尿素膜を形成し、ついで、このポリ尿素膜に紫外線および／または電子線を照射することを特徴とするポリ尿素膜の製造方法。

【請求項2】 真空中で（a）ジアミン成分、（b）ジイソシアナート成分および（c）増感剤を別々の蒸発源から蒸発させ、これを基板表面上で蒸着重合によりポリ尿素膜を形成し、ついで、このポリ尿素膜に紫外線および／または電子線を照射することを特徴とするポリ尿素膜の製造方法。

【請求項3】 真空中で（a）ジアミン成分と（b）ジイソシアナート成分とを別々の蒸発源から蒸発させ、これを基板表面上で蒸着重合によりポリ尿素膜を形成し、ついで、（c）増感剤を別の蒸発源から前記ポリ尿素膜上に蒸着させ、必要に応じてこれを繰り返した後、これに紫外線および／または電子線を照射することを特徴とするポリ尿素膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリ尿素膜の新規な製造方法、とくにレジスト用または電気絶縁用ポリ尿素膜の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】蒸着重合法で得られたポリ尿素は、230～300℃に加熱されると熱分解をおこす。たとえば薄膜状ポリ尿素を230～300℃に加熱すると、薄膜は熱分解して消失するという性質を示す。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、230～300℃に加熱されても熱分解をおこすことのない蒸着重合法ポリ尿素薄膜を製造する方法を提供する点にある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の第一は、真空中で（a）ジアミン成分と（b）ジイソシアナート成分とを別々の蒸発源から蒸発させ、これを基板表面上で蒸着重合によりポリ尿素膜を形成し、ついで、このポリ尿素膜に紫外線および／または電子線を照射することを特徴とするポリ尿素膜の製造方法に関する。本発明の第二は、真空中で（a）ジアミン成分、（b）ジイソシアナート成分および（c）増感剤を別々の蒸発源から蒸発させ、これを基板表面上で蒸着重合によりポリ尿素膜を形成し、ついで、このポリ尿素膜に紫外線および／または電子線を照射することを特徴とするポリ尿素膜の製造方法に関する。本発明の第三は、真空中で（a）ジアミン成分と（b）ジイソシアナート成分とを別々の蒸発源から蒸発させ、これを基板表面上で蒸着重合によりポリ尿素膜を形成し、ついで、（c）増感剤を別の蒸発源から

前記ポリ尿素膜上に蒸着させ、必要に応じてこれを繰り返した後、これに紫外線および／または電子線を照射することを特徴とするポリ尿素膜の製造方法に関する。

【0005】本発明のポリ尿素膜の製造方法は、ポリ尿素膜によるパターン形成、模様形成法として有用である。その具体的方法は、つぎのとおりである。すなわち、真空中でポリ尿素の原料モノマーを蒸発させ、基板表面上で蒸着重合させてポリ尿素膜を形成し、次いで形成されたポリ尿素膜にパターン形成用のフォトマスクを使用して紫外線および／または電子線を照射し、露光した後、該ポリ尿素膜を加熱し、未露光部分の膜を熱分解させて除去してポリ尿素膜にパターンを形成するものである。

【0006】このパターン形成法は電子回路等のパターン形成法として極めて有用であり、これらの工程を真空中で行うことにより、パターン形成プロセス中での不純物の混入、ダストを防止することができるとともに、従来法のように現像液による処理とその洗浄といった工程がないなど、有利な点が多い。

【0007】この方法を実施するに当り、別の蒸発源として着色剤を使用すれば、パターン化されたポリ尿素膜の形成と同時にポリ尿素膜を着色することができ、基板上に模様を形成する方法としても利用できる。

【0008】本発明で用いることのできる（a）ジアミン成分としては、4，4'-ジアミノジフェニルメタン、4，4'-ジアミノジフェニルエーテル、4，4'-ジアミノ-3，3'-ジメチルジフェニルメタン、3，3'-ジメトキシ-4，4'-ジアミノビフェニル、3，3'-ジメチル-4，4'-ジアミノビフェニル、2，2'-ジクロロ-4，4'-ジアミノ-5，5'-ジメトキシビフェニル、2，2'，5，5'-テトラクロロ-4，4'-ジアミノビフェニル、4，4'-メチレンビス（2-クロロアニリン）、4，4'-ジアミノジフェニルスルホン、2，7-ジアミノフルオレン、4，4'-ジアミノ-p-ターフェニル、1，3-ジアミノ-5-シアノベンゼン、等の一種または二種以上を混合して、使用することができる。

【0009】本発明で用いることのできる（b）ジイソシアナート成分としては、4，4'-ジイソシアナ酸メチレンジフェニル、3，3'-ジメチルジフェニル-4，4'-ジイソシアナート、o-ジアニシジンジイソシアナート、メチレンビス（4-イソシアナート-3-メチルベンゼン）、メチレンビス（4-イソシアナート-2-メチルベンゼン）、メチレンビス（o-クロロフェニルイソシアナート）、5-クロロ-2，4-トルエンジイソシアナート、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアナート（MDI）、2，4-トルエンジイソシアナート（2，4-TDI）、2，6-トルエンジイソシアナート（2，6-TDI）、3，5-ジイソシアナートベンゾトリフルオライド、ビス（4-イソシアナート

フェニル) エーテル、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、ノルボルナンジイソシアナートメチル、p-フェニレンジイソシアナート、p-キシレンジイソシアナート、テトラメチルキシレンジイソシアナート、1, 5-ナフタレンジイソシアナート、2, 6-ナフタレンジイソシアナート、トランス-1, 4-シクロヘキシルジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート1, 3-ビス(イソシアナートメチル)ベンゼン、などの一種または二種以上を混合して、使用することができる。

【0010】好ましいポリ尿素としては、下記のa/bの組合せによるポリ尿素を挙げることができる。4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/o-ジアニシジンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/メチレンビス(4-イソシアナート-2-メチルベンゼン)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/2, 4-トルエンジイソシアナート(2, 4-TDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/2, 6-トルエンジイソシアナート(2, 6-TDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/ビス(4-イソシアナートフェニル)エーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/p-フェニレンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/1, 5-ナフタレンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/o-ジアニシジンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/メチレンビス(4-イソシアナート-2-メチルベンゼン)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/2, 4-トルエンジイソシアナート(2, 4-TDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/2, 6-トルエンジイソシアナート(2, 6-TDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/ビス(4-イソシアナートフェニル)エーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/p-フェニレンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/1, 5-ナフタレンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/1, 3-ビス(イソシアナートメチル)ベンゼン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/o-ジアニシジンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/メチレンビス(4-イソシアナート-2-メチルベン

ゼン)、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/2, 4-トルエンジイソシアナート(2, 4-TDI)、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/2, 6-トルエンジイソシアナート(2, 6-TDI)、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/ビス(4-イソシアナートフェニル)エーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/p-フェニレンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/1, 5-ナフタレンジイソシアナート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/o-ジアニシジンジイソシアナート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/メチレンビス(4-イソシアナート-2-メチルベンゼン)、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/2, 4-トルエンジイソシアナート(2, 4-TDI)、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/2, 6-トルエンジイソシアナート(2, 6-TDI)、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/ビス(4-イソシアナートフェニル)エーテル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/p-フェニレンジイソシアナート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/1, 5-ナフタレンジイソシアナート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/o-ジアニシジンジイソシアナート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/メチレンビス(4-イソシアナート-2-メチルベンゼン)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/2, 4-トルエンジイソシアナート(2, 4-TDI)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/2, 6-トルエンジイソシアナート(2, 6-TDI)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/ビス(4-イソシアナートフェニル)エーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/p-フェニレンジイソシアナート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/1, 5-ナフタレンジイソシアナート、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)/3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート、4, 4'-メチレン-ビ

ス(2-クロロアニリン)/o-ジアニシジンジイソシアナート、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)/メチレンビス(4-イソシアナート-2-メチルベンゼン)、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MD1)、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)/2, 4-トルエンジイソシアナート(2, 4-TDI)、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)/2, 6-トルエンジイソシアナート(2, 6-TDI)、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)/ビス(4-イソシアナートフェニル)エーテル、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)/p-フェニレンジイソシアナート、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)/1, 5-ナフタレンジイソシアナート、1, 3-ジアミノ-5-シアノベンゼン/2, 6-ナフタレンジイソシアナート、

【0011】基板上に形成されたポリ尿素膜は、紫外線および/または電子線を照射するとポリ尿素膜内で架橋反応が起こり、紫外線および/または電子線が照射されたポリ尿素部分は解重合しないポリ尿素となるので、紫外線および/または電子線照射後、加熱処理を施すと未照射部分のポリ尿素を解重合により蒸発し、除去することができる。

【0012】また、このポリ尿素膜製造工程においては、原料モノマーと同時に増感剤を蒸発させて、ポリ尿素薄膜層内に分散させるか、ポリ尿素薄膜を形成した後に、別の蒸発源から増感剤を蒸発させ、前記ポリ尿素膜の表面上に分散付着させることもできる。

【0013】この増感剤は、照射された紫外線および/または電子線を吸収して励起し、フリーラジカルを生じるので、照射された部分のポリ尿素の解重合や光架橋反応が促進されるため高感度化による露光時間の短縮やパターンニングの加工精度が向上する。

【0014】通常、増感剤は、ポリ尿素薄膜に対して0.1~10重量%程度が配合される。

【0015】これら増感剤は、自己開裂型と水素引き抜き型とに分類される。自己開裂型は、紫外線および/または電子線を吸収、励起し、分子内開裂によりラジカルを生成するタイプで、アセトフェノン系、ジケトン系、アシルオキシムエステルなどが挙げられる。水素引き抜き型は、光励起により効率よく原料モノマーや溶媒などから水素を引きぬいてラジカルを発生するもので、芳香族ケトン類などが挙げられる。

【0016】本発明で使用する増感剤としては、つぎのものを例示することができる。

#### 1) 芳香族ケトン類

ベンゾフェノン、キサントン、N, N, N', N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、N, N, N', N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベ

ンゾフェノンなど

#### 2) アセトフェノン類

アセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p-N, N-ジメチルアミノアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、ベンゾインエーテル、2, 2'-ジエトキシアセトフェノンなど

#### 3) 安息香酸類

p-N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソamil、p-N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルなど

#### 4) ジケトン類

ベンジル、メチルベンゾイルホルメートなど

#### 5) その他

アシルオキシムエステル類やアシルホスフィンオキシド類など

【0017】蒸着重合室内で、前記原料モノマーを蒸発させて基板上で蒸着重合させる際の真空度としては、 $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ )程度に設定する。

【0018】また、前記原料モノマーを蒸着重合させる基板の材質としては、ポリ尿素膜の成膜後、紫外線および/または電子線を照射し、加熱によりパターンを形成させるため、温度350℃以上の耐熱性を有する材質であればよく、例えばガラス、シリコンウエハ、金属板、ポリイミドフィルムなどが挙げられる。

【0019】また、露光室内で基板上のポリ尿素膜に紫外線および/または電子線を照射させる際の真空度としては、 $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ )程度に設定する。

【0020】また、現像室内で紫外線および/または電子線が照射されたポリ尿素膜を加熱する際の温度は、ポリ尿素膜の膜厚並びにポリ尿素膜の種類、基板の材質により設定するが、一般には250~330℃程度とし、また加熱する際の真空度としては、 $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  ( $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ )程度に設定する。

【0021】本発明の実施例で用いるパターン形成装置は、真空中で感光性合成樹脂の原料モノマーを蒸発させる蒸発源と、原料モノマーの蒸着重合でポリ尿素膜が形成される基板を互いに対向して配置した蒸着重合室と、基板上のポリ尿素膜に紫外線および/または電子線を照射する紫外線源および/または電子線源と、該ポリ尿素膜にパターンを形成するフォトリソマスクを配置した露光室と、紫外線および/または電子線の照射露光後のポリ尿素膜に加熱処理を施す加熱装置を配置した現像室とからなる。

【0022】図1は、パターン形成装置の1例を示すもので、ポリ尿素膜を形成する蒸着重合室1、該ポリ尿素膜に紫外線を照射するための露光室2、紫外線を照射されたポリ尿素膜に加熱処理を施す現像室3から構成されており、バルブ4により蒸着重合室1、露光室2、現像

室3の順で互いに連通されている。

【0023】また、蒸着重合室1の上流側にバルブ5を介して外部の真空ポンプその他の真空排気系6に接続された真空室7を配置し、また、現像室3の下流側にバルブ8を介して外部の真空ポンプその他の真空排気系9に接続された真空室10を配置し、真空排気系6、真空排気系9のいずれか一方、または両方の真空排気系の作動により蒸着重合室1内、露光室2内、現像室3内を夫々所定の圧力に設定できるようにした。

【0024】前記蒸着重合室1内に、蒸着重合膜(ポリ尿素膜)を形成させるための基板11を保持する基板ホルダー12を配置すると共に、該蒸着重合室1の下方に前記基板11に対向させてポリ尿素膜の一方の原料モノマー(a)としてジアミン、他方の原料モノマー(b)としてジイソシアナートとを夫々蒸発させるためのガラス製の蒸発源13、13を設け、該各蒸発源13をその近傍に設けられた水晶振動の蒸発モニター14と、ヒーター15とによって、前記原料モノマー(a)および(b)の蒸発量を常に一定化させる所定温度にコントロールできるようにした。

【0025】また、基板11と両蒸発源13との間にシャッター16を配置し、また、両蒸発源13間に仕切板17を設けた。

【0026】前記露光室2内の下方に基板ホルダー12に保持された基板11に対向させて紫外線源18を設け、基板11の前方に所定形状のパターンを備えるフォトマスク19を設けて、前記蒸着重合室1内で基板11表面に形成されたポリ尿素膜に紫外線源18より紫外線を照射してパターン状に露光させるようにした。

【0027】前記現像室3内に基板ホルダー12に保持された基板11背面側にハロゲンランプからなる加熱装置20を設けて、前記露光室2内で紫外線に照射されて架橋したポリ尿素膜を所定温度に加熱して非露光部分のポリ尿素膜を解重合させて除去するようにした。

【0028】本発明の実施態様を以下に列記する。

(1) 真空中で(a)ジアミン成分と(b)ジイソシアナート成分とを別々の蒸発源から蒸発させ、これを基板表面上で蒸着重合によりポリ尿素膜を形成し、ついで、このポリ尿素膜に紫外線または電子線を照射することを特徴とするポリ尿素膜の製造方法。

(2) 真空中で(a)ジアミン成分、(b)ジイソシアナート成分および(c)増感剤を別々の蒸発源から蒸発させ、これを基板表面上で蒸着重合によりポリ尿素膜を形成し、ついで、このポリ尿素膜に紫外線または電子線を照射することを特徴とするポリ尿素膜の製造方法。

(3) 真空中で(a)ジアミン成分と(b)ジイソシアナート成分とを別々の蒸発源から蒸発させ、これを基板表面上で蒸着重合によりポリ尿素膜を形成し、ついで、(c)増感剤を別々の蒸発源から前記ポリ尿素膜上に蒸着させ、必要に応じてこれを繰り返した後、これに

紫外線または電子線を照射することを特徴とするポリ尿素膜の製造方法。

(4) 前記ポリ尿素膜がレジスト用ポリ尿素膜である前項(1)、(2)または(3)のポリ尿素膜の製造方法。

(5) (a)のジアミン成分と(b)のジイソシアナート成分の組合せが4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/o-ジアニシジンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/メチレンビス(4-イソシアナート-2-メチルベンゼン)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/2, 4-トルエンジイソシアナート(2, 4-TDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/2, 6-トルエンジイソシアナート(2, 6-TDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/ビス(4-イソシアナートフェニル)エーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/p-フェニレンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン/1, 5-ナフタレンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/o-ジアニシジンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/メチレンビス(4-イソシアナート-2-メチルベンゼン)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/2, 4-トルエンジイソシアナート(2, 4-TDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/2, 6-トルエンジイソシアナート(2, 6-TDI)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/ビス(4-イソシアナートフェニル)エーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/p-フェニレンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/1, 5-ナフタレンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル/1, 3-ビス(イソシアナートメチル)ベンゼン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/o-ジアニシジンジイソシアナート、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/メチレンビス(4-イソシアナート-2-メチルベンゼン)、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/2, 4-トルエンジイソシアナート(2, 4-TDI)、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジ

エニルメタン/2, 6-トルエンジイソシアナート  
 (2, 6-TDI)、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/ビス(4-イソシアナート  
 フェニル)エーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン/p-フェニレンジイソシア  
 ナート、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェ  
 ニルメタン/1, 5-ナフタレンジイソシアナート、  
 3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル  
 /3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシ  
 アナート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノ  
 ビフェニル/o-ジアニシジンジイソシアナート、3,  
 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル/メ  
 チレンビス(4-イソシアナート-2-メチルベンゼ  
 ン)、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフ  
 ェニル/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート  
 (MDI)、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミ  
 ノビフェニル/2, 4-トルエンジイソシアナート  
 (2, 4-TDI)、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-  
 ジアミノビフェニル/2, 6-トルエンジイソシア  
 ナート(2, 6-TDI)、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'  
 4'-ジアミノビフェニル/ビス(4-イソシアナート  
 フェニル)エーテル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-  
 ジアミノビフェニル/p-フェニレンジイソシアナ  
 ート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフ  
 ェニル/1, 5-ナフタレンジイソシアナート、3, 3'-  
 ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/3, 3'-  
 ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート、  
 3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/  
 o-ジアニシジンジイソシアナート、3, 3'-ジメチ  
 ル-4, 4'-ジアミノビフェニル/メチレンビス(4  
 -イソシアナート-2-メチルベンゼン)、3, 3'-  
 ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/4, 4'-  
 ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、3,  
 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/2,  
 4-トルエンジイソシアナート(2, 4-TDI)、  
 3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/  
 2, 6-トルエンジイソシアナート(2, 6-TD  
 I)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフ  
 ェニル/ビス(4-イソシアナートフェニル)エーテル、  
 3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル/  
 p-フェニレンジイソシアナート、3, 3'-ジメチル  
 -4, 4'-ジアミノビフェニル/1, 5-ナフタレン  
 ジイソシアナート、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロ  
 ロアニリン)/3, 3'-ジメチルジフェニル-4,  
 4'-ジイソシアナート、4, 4'-メチレン-ビス  
 (2-クロロアニリン)/o-ジアニシジンジイソシ  
 アナート、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニ  
 リン)/メチレンビス(4-イソシアナート-2-メチル  
 ベンゼン)、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロア  
 ニリン)/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナ

ト(MDI)、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロ  
 アニリン)/2, 4-トルエンジイソシアナート(2,  
 4-TDI)、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロ  
 アニリン)/2, 6-トルエンジイソシアナート(2,  
 6-TDI)、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロ  
 アニリン)/ビス(4-イソシアナートフェニル)エー  
 テル、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリ  
 ン)/p-フェニレンジイソシアナート、4, 4'-メ  
 チレン-ビス(2-クロロアニリン)/1, 5-ナフタ  
 レンジイソシアナート、1, 3-ジアミノ-5-シアノ  
 ベンゼン/2, 6-ナフタレンジイソシアナート、であ  
 る前項(1)、(2)、(3)または(4)のポリ尿素  
 膜の製造方法。

【0029】

【実施例】

実施例1

まず、各バルブ4、5、8を閉じた状態で蒸着重合室1  
 内で基板ホルダー12に縦75mm、横26mm、厚さ  
 1mmのガラス製の基板11を保持すると共に、蒸着重  
 合室1内の蒸発源13、13の一方に原料モノマー

(a)として4, 4'-ジアミノジフェニルメタン(以  
 下、原料モノマーa<sub>1</sub>という)と、他方に原料モノマー  
 (b)として4, 4'-ジイソシアナ酸メチレンジフェ  
 ニル(以下、原料モノマーb<sub>1</sub>という)を夫々充填し、  
 シャッター16を閉じた状態で各バルブ4、5、8を開  
 き、蒸着重合室1、露光室2および現像室3内の全圧力  
 を真空室7の真空排気系6および真空室10の真空排気  
 系9を介して1.3×10<sup>-3</sup>Pa(1×10<sup>-3</sup>Torr)

に設定した後、各バルブ4、5、8を閉じた。  
 【0030】つぎに、蒸発モニター14、14で蒸発源  
 13、13から各原料モノマーa<sub>1</sub>、b<sub>1</sub>の蒸発量を測定  
 しながら、ヒーター15、15によって原料モノマーa<sub>1</sub>  
 を温度110±1.0℃に、また原料モノマーb<sub>1</sub>を温  
 度70±0.2℃に夫々加熱した。

【0031】ついで、原料モノマーa<sub>1</sub>、b<sub>1</sub>が所定温度  
 に達して所要の蒸発量が得られた後、シャッター16を  
 開き、蒸着重合室1内の基板ホルダー12に保持された  
 基板11表面に該原料モノマーa<sub>1</sub>、b<sub>1</sub>を200Å/分  
 の析出速度で膜厚2500Åに蒸着し、堆積させた後、  
 シャッター16を閉じ、基板11表面でポリ尿素の重合  
 反応を起こさせてポリ尿素膜を形成した。

【0032】なお、原料モノマーa<sub>1</sub>、b<sub>1</sub>は、化学量論  
 的にポリ尿素膜が形成されるように蒸発量の調整によっ  
 て1:1のモル比で蒸発するようにした。また、原料モ  
 ノマーa<sub>1</sub>、b<sub>1</sub>の蒸発時における蒸着重合室1内の圧力  
 は、6.5×10<sup>-3</sup>Pa(5×10<sup>-3</sup>Torr)とし  
 た。

【0033】つぎに、蒸着重合室1と露光室2との間の  
 バルブ4のみを開き、蒸着重合室1内でポリ尿素膜が形  
 成された基板11を予め圧力が1.3×10<sup>-3</sup>Pa(1

$\times 10^{-3}$  Torr) に設定された露光室2内に搬送した後、該バルブ4を閉じると共に、ステンレス製からなる幅5mm、長さ5mmの方形のパターン10本が穿設されたフォトマスク19上に基板11表面のポリ尿素膜側を固定した。続いて、フォトマスク19を通して紫外線源18から中心波長254nm、10Wの紫外線をポリ尿素膜に5分間照射した。

【0034】つぎに、露光室2と現像室3との間のバルブ4のみを開き、露光室2内でポリ尿素膜に紫外線を照射された基板11を予め圧力が $1.3 \times 10^{-3}$  Pa ( $1 \times 10^{-3}$  Torr) に設定された現像室3内に搬送した後、該バルブ4を閉じると共に、基板11をヒーター20下の所定位置に固定した。続いて、ヒーター20により基板11を温度300℃で5分間加熱処理による現像を施した。

【0035】つぎに、現像室3と真空室10との間のバルブ8のみを開き、現像室3内でポリ尿素膜に現像処理が施された基板11を予め圧力が $1.3 \times 10^{-3}$  Pa ( $1 \times 10^{-3}$  Torr) に設定された真空室10内に搬送した後、該バルブ8を閉じ、真空室10内を大気圧にした後、基板11を真空室10内より取り出した。

【0036】真空室10内より取り出した基板11表面のポリ尿素膜を調べたところ、紫外線が照射された照射部分のポリ尿素膜はそのまま基板表面に膜厚1800Åで残り、紫外線が未照射部分のポリ尿素膜は解重合して基板表面には残っておらず、フォトマスクのパターン形状と同形のパターンが形成されていることが分かった。

#### 【0037】実施例2

一方の原料モノマー(a)として、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(以下、原料モノマー $a_1$ という)を用い、その加熱温度を $135 \pm 2^\circ\text{C}$ とし、他方の原料モノマー(b)として4, 4'-ジイソシアナ酸メレンジフェニル(以下、原料モノマー $b_1$ という)を用い、その加熱温度を $70 \pm 0.2^\circ\text{C}$ とした以外は、前記実施例1と同様の方法で基板11表面にポリ尿素膜を形成した。

【0038】そして、前記実施例1と同様の方法で基板11表面に形成されたポリ尿素膜に紫外線を照射し、加熱装置で現像した後、ポリ尿素膜を調べたところ、前記実施例1と同様に紫外線が未照射の未照射部分のポリ尿素膜は解重合により除去されて基板表面には残っておらず、フォトマスクのパターン形状と同形のパターンが形成されていることが分かった。

#### 【0039】実施例3

一方の原料モノマー(a)として、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン(以下、原料モノマー $a_2$ という)を用い、その加熱温度を $100 \pm 0.2^\circ\text{C}$ とし、他方の原料モノマー(b)として3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナート(以下、原料モノマー $b_2$ という)を用い、その加熱温度を $135 \pm 1^\circ\text{C}$ とした

以外は、前記実施例1と同様の方法で基板11表面にポリ尿素膜を形成した。

【0040】そして、前記実施例1と同様の方法で基板11表面に形成されたポリ尿素膜に紫外線を照射し、加熱装置で現像した後、ポリ尿素膜を調べたところ、前記実施例1と同様に紫外線が未照射の未照射部分のポリ尿素膜は解重合により除去されて基板表面には残っておらず、フォトマスクのパターン形状と同形のパターンが形成されていることが分かった。

10 【0041】ポリ尿素膜への現像、即ち、加熱装置による基板への加熱温度を $290^\circ\text{C}$ とし、加熱時間を10分間とした以外は、前記実施例1と同様の方法で基板表面にポリ尿素膜の形成、並びにポリ尿素膜への紫外線照射を行った。

【0042】そして、現像後ポリ尿素膜を調べたところ、前記実施例1と同様に紫外線が未照射の未照射部分のポリ尿素膜は解重合により除去されて基板表面には残っておらず、フォトマスクのパターン形状と同形のパターンが形成されていることが分かった。

20 【0043】実施例5

ポリ尿素膜への現像、即ち、加熱装置による基板への加熱温度を $310^\circ\text{C}$ とした以外は、前記実施例1と同様の方法で基板表面にポリ尿素膜の形成、並びにポリ尿素膜への紫外線照射を行った。

【0044】そして、現像後ポリ尿素膜を調べたところ、前記実施例1と同様に紫外線が未照射の未照射部分のポリ尿素膜は解重合により除去されて基板表面には残っておらず、フォトマスクのパターン形状と同形のパターンが形成されていることが分かった。

30 【0045】実施例6

実施例1の $a_1$ のかわりに、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルを使用する以外は、実施例1と同一の蒸着重合、紫外線照射、現像を行った。その結果、紫外線が照射された照射部分のポリ尿素膜はそのまま基板表面に残り、紫外線が未照射部分のポリ尿素膜は解重合して基板表面には残っておらず、フォトマスクのパターン形状と同形のパターンが形成されていることが分かった。

【0046】実施例7

40 一方の原料モノマー(a)として、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノフェニルを用い、その加熱温度を $110 \pm 1^\circ\text{C}$ とし、他方の原料モノマー(b)として3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアナートを用い、その加熱温度を $135 \pm 1^\circ\text{C}$ とした以外は、前記実施例1と同様の方法で基板11表面にポリ尿素膜を形成した。

50 【0047】そして、前記実施例1と同様の方法で基板11表面に形成されたポリ尿素膜に紫外線を照射し、加熱装置で現像した後、ポリ尿素膜を調べたところ、前記実施例1と同様に紫外線が未照射の未照射部分のポリ尿

素膜は解重合により除去されて基板表面には残っておらず、フォトマスクのパターン形状と同形のパターンが形成されていることが分かった。

#### 【0048】実施例8

一方の原料モノマー(a)として、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを用い、その加熱温度を $135 \pm 1^\circ\text{C}$ とし、他方の原料モノマー(b)として1, 3-ビス(イソシアナートメチル)ベンゼンを用い、その加熱温度を $42 \pm 0.2^\circ\text{C}$ とし、さらに基板11の温度を $10^\circ\text{C}$ に保持して、原料モノマー(a)、(b)の蒸発時の蒸着重合室1内の圧力を $1.8 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 、速度 $17 \text{ Å/分}$ とした以外は、前記実施例1と同様の方法で基板11表面にポリ尿素膜を形成した。そして、前記実施例1と同様の方法で基板11表面に形成されたポリ尿素膜に紫外線を照射し、加熱装置で現像した後、ポリ尿素膜を調べたところ、前記実施例1と同様に紫外線が未照射の未照射部分のポリ尿素膜は解重合により除去されて基板表面には残っておらず、フォトマスクのパターン形状と同形のパターンが形成されていることが分かった。

#### 【0049】実施例9

一方の原料モノマー(a)として、1, 3-ジアミノ-5-シアノベンゼンを用い、その加熱温度を $104 \pm 1^\circ\text{C}$ とし、他方の原料モノマー(b)として2, 6-ナフタレンジイソシアナートを用いて、その蒸発温度を $75 \pm 0.2^\circ\text{C}$ として、さらに基板11の温度を $5^\circ\text{C}$ に保持して、原料モノマー(a)、(b)の蒸発時における蒸着重合室1内の圧力を $4.0 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ とした以外は前記実施例1と同様の方法で基板11表面にポリ尿素膜を形成した。そして、前記実施例1と同様の方法で基板11表面に形成されたポリ尿素膜に紫外線を照射し、加熱装置で現像した後、ポリ尿素膜を調べたところ、前記実施例1と同様に紫外線が未照射の未照射部分のポリ尿素膜は解重合により除去されて基板表面には残っておらず、フォトマスクのパターン形状と同形のパターンが形成されていることが分かった。

【0050】前記各実施例では、基板ホルダー12への基板11の保持を蒸着重合室1内で行ったが、真空室7内で行なってもよい。

【0051】前記図1装置では、蒸着重合室1内、露光室2内、現像室3内の排気を真空室7の真空排気系6、真空室10の真空排気系9のいずれか一方、または両方

で行うようにしたが、蒸着重合室1、露光室2、現像室3に夫々真空ポンプその他の真空排気系を設置して、各室毎に排気するようにしてもよい。

【0052】本発明は、真空中で基板表面へのポリ尿素膜の成形工程、ポリ尿素膜への紫外線照射による露光工程、紫外線照射後の未照射部分のポリ尿素の解重合による現像工程を連続して行うことができるので、電極蒸着プロセス、絶縁膜形成プロセスなどの他の真空プロセスと連結して真空中で一貫して基板表面の合成樹脂膜へのパターンを形成することができる。

#### 【0053】

【効果】本発明により、 $230 \sim 300^\circ\text{C}$ に加熱されても熱分解をおこすことのない蒸着重合法ポリ尿素膜を得ることができた。そして、本発明の方法と、蒸着重合法ポリ尿素膜の特性とを組み合わせれば、有利なパターン形成方法となる。

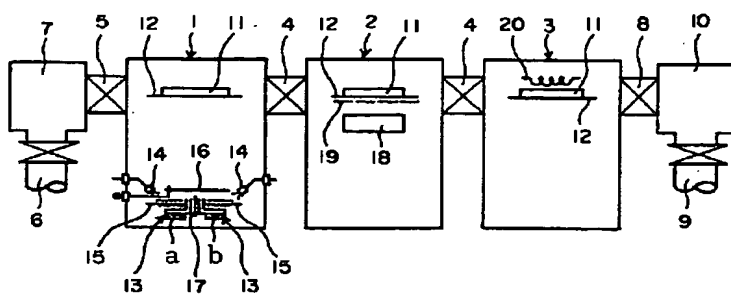
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のパターン形成装置の1実施例の説明線図である。

#### 20 【符号の説明】

- 1 蒸着重合室
- 2 露光室
- 3 現像室
- 4 バルブ
- 5 バルブ
- 6 真空排気系
- 7 真空室
- 8 バルブ
- 9 真空排気系
- 10 真空室
- 11 基板
- 12 基板ホルダー
- 13 蒸発源
- 14 蒸発モニター
- 15 ヒーター
- 16 シャッター
- 17 仕切板
- 18 紫外線源
- 19 フォトマスク
- 20 加熱装置
- a 原料モノマー
- b 原料モノマー

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 飯島 正行

茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真  
空技術株式会社筑波超材料研究所内